

A. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106448

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

(51)Int.Cl.

B01J 47/12

C08L 25/04

(21)Application number : 01-240875

(71)Applicant : MATSUKUMA YASUHIRO
MATSUKUMA TOSHIHIRO
MATSUKUMA KUNIHIRO

(22)Date of filing : 19.09.1989

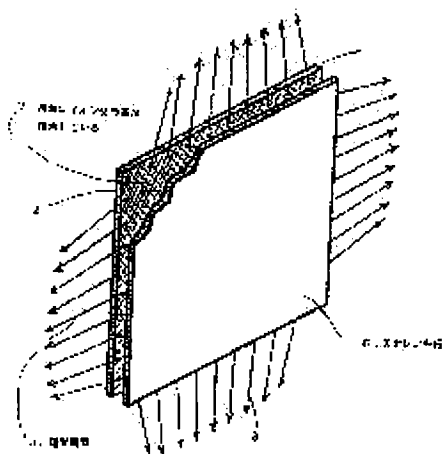
(72)Inventor : MATSUKUMA YASUHIRO
MATSUKUMA TOSHIHIRO
MATSUKUMA KUNIHIRO

(54) ELECTRIC FIELD ION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric field ion exchanger capable of inexpensively and safely separating and purifying a water-soluble substance within a short time by bonding an ion exchange group to the surface of a flat plate composed of a high-molecular compound through a covalent bond and superposing some flat plates thus treated one upon another at a definite distance.

CONSTITUTION: An ion exchange group such as a sulfonic acid group is bonded to the surface of a flat plate 1 composed of a high-molecular compound such as polystyrene through a covalent bond. Some flat plates thus treated are superposed one upon another at a definite distance in distilled water to form an ion exchanger having electric fields. When a uniform equal electric field is applied to the electric field ion exchanger thus obtained, the separation and purification of water-soluble matter, protein or nucleic acid can be easily performed inexpensively and safely within a short time.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-106448

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

B 01 J 47/12
C 08 L 25/04

LEJ G 8017-4G
7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電界イオン交換体

⑯ 特 願 平1-240875

⑰ 出 願 平1(1989)9月19日

⑱ 発 明 者	松 熊 泰 浩	東京都墨田区立川3丁目1-9 六和ハイツ301号
⑱ 発 明 者	松 熊 敏 浩	徳島県徳島市川内町大松885-4
⑱ 発 明 者	松 熊 邦 浩	茨城県多賀郡十王町大字伊師2634-40
⑲ 出 願 人	松 熊 泰 浩	東京都墨田区立川3丁目1-9 六和ハイツ301号
⑲ 出 願 人	松 熊 敏 浩	徳島県徳島市川内町大松885-4
⑲ 出 願 人	松 熊 邦 浩	茨城県多賀郡十王町大字伊師2634-40

明 細 書

1. 発明の名称

電界イオン交換体

2. 特許請求の範囲

1-イ) ポリスチレン等の高分子化合物の平板1の表面にスルホン酸基等のイオン交換基2を共有結合させる。

一口) それら何枚かの平板を、蒸留水等の中で平板間が一定の距離になるように、重ね合わせる。

以上の如く構成された、電界3を有するイオン交換体。

3. 発明の詳細な説明

1) 産業上の利用分野

この発明はイオン交換基の結合したポリスチレン等の平板を重ね合わせることによって電界を発生させ、イオン交換させる器具に関するものである。

水中で、これら平板を重ね合わせる時、平板端の切口付近の間隙の面に対して垂直方向に、電界が発生するので、これに打ち勝つような電界を

作用させるか、低濃度の弱酸、弱塩基、弱電解質溶液のクーロン力等によって、水溶性極性物質の分析、分離及び精製を行うことが出来る。この分離精製法は、原子力関連分野、化学工業、医薬品産業等、いろいろな分野に応用が期待される。

2) 従来の技術

従来のイオン交換体は粒子状であり、粒子には表面積を広げる目的で、無数の孔、切れ目、裂け目があるため、その表面のイオン交換基はあらゆる方向を向いており、その配列には方向性がない、そしてイオン交換基はその反対符号のイオンとイオン結合している。イオン交換においては、このイオン結合を切ることが必要である。イオン結合はイオンとイオンがクーロン力でむすびついているが、距離はÅ(オングストローム)単位と非常に小さいので、そのクーロン力は非常に大きくなる。そのため、一般に、イオン交換体のイオン交換基に結合しているイオンをひつつけたり、外したりする、すなわち交換するためには大きなクーロン力が必要となる。このために、高濃度

特開平3-106448 (2)

の強電解質溶液、強酸、強塩基水溶液のクーロン力を使用する。

強イオン交換体の利点は、それぞれH型、OH型は電気分解的にイオンを吸着することができ、強力なイオン結合故に、非常に交換容量が大きいことである。欠点はそのイオン結合を切断するとき、非常に大きな力が必要であり、高濃度の強電解質溶液、強酸、強塩基水溶液のクーロン力を使用しなければならないため、非常に使い難いことである。

従来より、イオン交換膜はその選択的なイオン透過性によって、電気透析法、拡散透析法及び電解法に利用されている。主として食塩製造とか、食塩電解によるクロル・アルカリ製造技術として使用されている。このようにイオン交換膜の選択的なイオン透過性は広範囲に利用されているが、吸着や脱着による分離精製には使用されていない。

イオン交換膜の膜厚は、0.2mm位と非常に薄く、孔径は5Å〜1000Åと非常に小さいので、可動イオンの数、すなわち保持イオン量は非

常に少ない。それ故、實際上、イオン交換膜での分離精製は非常に効率が悪く、イオン交換体として使用するのは困難である。

3) 発明が解決しようとする問題点

一イ) 強イオン交換体の利点である交換容量の大きいことはできるだけ、そのまま残して置くことが必要である。

一ロ) その欠点は、イオン結合の切断のために、一般に、高濃度の強電解質溶液、強酸、強塩基を使用しなければならないことにある。この欠点をなくすることが望ましい。

これら、水溶液の取り扱いは一般的に難しく、危険でもあり、熟練を要する。高濃度液体クロマトグラフ等のパイプ、ポンプ等の機械的処理において、漏食、錆が起き、簡単に取扱うことは困難である。又、大量に使用するので、高価なものになる。

一ハ) 電界等の電気エネルギー又は熱エネルギーで分離精製できれば誰もが容易に取り扱うことができ、安価であり、安全である。

4) 問題点を解決する手段

Debye-Hückelの理論によれば、強電解質は完全に解離しており、異符号のイオン間の距離、すなわちイオン雰囲気は濃度に逆比例することが分かっている。例えば、NaClのような1-1の塩の10⁻⁴M濃度におけるイオン雰囲気の半径は約300Åとかなり大きいことが知られている。イオン間の引力としては、クーロン力だけが重要であり、他の分子間力は無視でき、そのイオン間の牽引ポテンシャルエネルギーは熱運動に比べて小さいためである。電界イオン交換体の間隙には可動イオンとして同符号のイオンしか存在しない、同符号のイオンは、必然的に反発するので、イオン間の距離、すなわちイオン雰囲気は非常に大きくなることが予想される。

そのため、イオン交換基のついた平板を重ねるとき、平板の狭い間隙空間ではイオン交換基の数より少ない数の可動イオンしか存在しないことが考えられる、フリーのイオン交換基が一定の密度で、差引残ることになる。このフリーのイオン交換

基はいろんな方向をとることができ、一定の面電荷密度を持つことが推測できる。この面電荷密度で、平板のエッジ付近に一定の電界が生じることが理論的に計算される。この電界は面電荷密度に比例し、この平板の縦、横、間隙の長さの対数によって、決まる一定の大きさのものである。

このことを以下図面で説明する。ポリスチレン等の高分子化合物の平板(正方形)1の表面にスルホン酸基等のイオン交換基2を共有結合させ、それら2枚の平板を、蒸留水等の中で平板間が一定の距離になるように、重ね合わせる。

この時、図の如く、臨界電界3が発生する。

これら臨界電界の大きさはほぼ等しいものである。

重ね合わせない平板表面にはイオン交換基を結合させなくても良い。

電界イオン交換体においても、水溶性極性物質のイオン交換は一般に、強イオン交換基によって電気分解的に行われる。その交換容量は可動イオンの数によって決まるが、可動イオン数は平板のイオン交換基の数に比例するので、大きくするこ

特開平3-106448 (3)

とが可能である。すなわち、平板の面積を大きくすれば良いから、交換容量は容易に大きくすることが出来る。

5) 作用

一イ) この平板に平行に臨界電界以上の様な等電界をかけることによってイオン交換できる。この臨界電界は $0 \sim 150 \text{ V/cm}$ 位と小さくすることもできるので、誰でも、容易に水溶性極性化合物の分析、分離精製できる。

一ロ) 少量の熱エネルギー又は水流の圧エネルギーによって、イオン交換できる。

これによって、更にイオン交換の新しい用途が見いだされる。例えば、ガスクロのように昇温分析、分離精製などである。

一ハ) 臨界電界によるクーロン力以上の低濃度弱電解質溶液等のクーロン力によってイオン交換できる。電界イオン交換体は高速液体クロマトグラフィに適用でき、安全に、簡単に分析、分離精製することが可能となる。

一ニ) 交換容量はイオン交換基の数に比例するの

で、原理的に無限に増やすことが出来る。平板電界イオン交換体の枚数、縦、横、間隔の長さを増やすことによって、又、そのプラスチックの端頭を電荷密度の高いものに換えることによって、大容量電界イオン交換体を作ることが出来る。

それ故、大量の分離精製が可能となる。

一ホ) 海水のイオン強度によるクーロン力と臨界電界による Na^+ のクーロン力が等しいとき、 Na^+ は陽イオン電界イオン交換体に保持されず、そのまま、素通りする。このように海水のイオン強度によるクーロン力と臨界電界による Na^+ のクーロン力が等しいのものをつくるとき、海水の主成分である NaCl の影響はなくなる。この時、 UO_2^{++} は2価イオンであるので保持される。それだけ、 UO_2^{++} のクーロン力が大きいのである。これらのことによって、海水からのウランの採取も夢ではないと思われる。

6) 実施例

【実施例-1】

第1図におけるように、厚さ2mmのポリスチ

レン板から厚さ2×縦10×横10mmの平板2枚を切り出す。90℃の98%濃硫酸の中に入れ、攪拌することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン酸基を導入する。水洗し、これら平板を超純水の入った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、平板間の隙間を一定に、重ね合わせることによって、縦軸及び横軸の4方向において全ての臨界電界3がほぼ等しい正方形型陽イオン電界イオン交換体ができ上がる。

【実施例-2】

厚さ2mmのポリスチレン板から厚さ2×縦20×横10mmの平板12枚を切り出す。全部の平板の中心部にドリルで、直径3mmの穴をあけ、切り屑、ゴミを良く取り除く。90℃の98%濃硫酸の中に入れ、攪拌することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン酸基を導入する。水洗し、これら平板を超純水の入った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、最初に作っていた孔にケ

ミカル・ボルト(M-3)をはめて、平板間の隙間を一定にする。

陽イオン電界イオン交換体ができ上がる。

これを強塩基性染料陰酸塩であるメチレンブルー-CIの分離精製に使用するとき、一様な等電界 120 V/cm (この時、平板間の間隔は0.1mmである)で溶出してくるので精製することができた。

又、強酸性イオン交換樹脂では溶出してくない0.5M酢酸で脱離してくるので精製できる。

このようにして塩基性物質の分析、分離精製が出来る。

【実施例-3】

厚さ2mmのポリスチレン板から厚さ2×縦20×横10mmの平板12枚を切り出す。全部の平板の中心部にドリルで、直径3mmの穴をあけ、切り屑、ゴミを良く取り除く。これにクロロジメチルエーテルを無水塩化アルミニウムの触媒で反応させてクロロメチル化し、更にジメチルアミノエタノールと反応させて第四アンモニウム

特開平3-106448 (4)

蓋を導入する。水洗し、これら平板を超純水の入った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、最初に作っていた孔にケミカル・ボルトをはめて、平板間の隙間を一定にしたものが陰イオン電界イオン交換体である。

【実施例-4】

【実施例-2】または【実施例-3】の様に電界イオン交換体を作製し、色々の温度を変えることができる恒温槽中に電界イオン交換体を置き、水、または各種水溶液の温度を変えて溶出することによって、分析、分離精製する。

【実施例-5】

【実施例-2】又は【実施例-3】におけるポリスチレン平板の代わりに、ABS樹脂平板を使用し、【実施例-2】又は【実施例-3】のごとく、処理することによって、陽イオン又は陰イオン電界イオン交換体を作製する。これらはA:B:S=1:1:1の時、ポリスチレン電界イオン交換体のほぼ1/3の臨界電界を有する。

2枚か、数10枚のポリスチレン等の樹脂平板にスルホン酸基あるいは第四級アンモニウム基等のイオン交換基を導入する。これを4方向からプラスチックのクリップで止めて、一定の間隔の電界イオン交換体が出来上がる。

【実施例-9】

平板に一定の直径の円筒状の孔をあけ、その後イオン交換基を結合させることで、膜型電界イオン交換体を作れる。ポリスチレンの分厚い膜(1cm以上)の中に細い銅線等の金属の線(0.1mm)を重合による膜作製時に入れ、その後電気分解(電解研磨)で取り除き、一定の孔を作る。

膜作製後の場合、電動ドリルで孔を開ける。次に常法に従って、クロルスルホン酸、濃硫酸あるいは発煙硫酸等により、スルホン酸化し、陽イオン電界イオン交換体とする。第四アンモニウム基を導入することによって陰イオン電界イオン交換体とする。

臨界電界を計算すると、 $0.5 \cdot \sigma / \epsilon$ となる、

【実施例-6】

【実施例-2】又は【実施例-3】におけるポリスチレン平板の代わりに、スチレンとメタクリル酸メチル等の共重合樹脂平板を使用し、【実施例-2】又は【実施例-3】のごとく、反応させ、重ね合わせることによって、陽イオン又は陰イオン電界イオン交換体を作製する。これらはスチレン:メタクリル酸メチル=1:1の時、ポリスチレン電界イオン交換体のほぼ1/2の臨界電界を有する。

又、スチレン:メタクリル酸メチル=1:2の時、ポリスチレン電界イオン交換体のほぼ1/3の臨界電界を有する。

【実施例-7】

2枚のポリスチレン等の樹脂平板にスルホン酸基あるいは第四級アンモニウム基等のイオン交換基を導入する。これを一定のすきまを取るようになぐると巻いてプラスチックの紐でとめる。この時、円筒状の電界イオン交換体ができる。

【実施例-8】

ここで σ ；フリーのイオン交換基の面電荷密度、 ϵ ；水の誘電率である。

このように、膜型電界イオン交換体の臨界電界は、 ϵ は一定であるので、 σ だけに依存し、その孔の孔径には無関係である。

【実施例-10】

厚さ2mmのポリスチレン板から直径10mmの円板12枚を切り出す。全部の円板の中心部にドリルで、直径3mmの穴をあけ、切り屑、ゴミを良く取り除く。90℃の98%濃硫酸の中に入れ、攪拌することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン酸基を導入する。水洗し、これら円板を超純水の入った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、最初に作っていた孔にケミカル・ボルトM3をはめて、平板間の隙間を一定にする。円板型陽イオン平板電界イオン交換体ができる。同様に、第四アンモニウム基を導入することによって円板型陰イオン電界イオン交換体ができる。これらの電界イオン交換体はイオン強度

特開平3-106448 (5)

によるクーロン力で分離精製を行うことが出来る。

〔実施例-11〕

濃硫酸等に不活性な、すなわち、イオン交換基のつきにくい樹脂、例えばシアノアクリレート樹脂等をポリスチレン平板に塗布、もしくはグラフト重合させ、その後イオン交換基を導入することによって、平板間隙の厚さを一定にした電界イオン交換体を作製できる。

7) 発明の効果

電界イオン交換体に一様な等電界をかけることによって、水溶性物質の分離精製を誰でも、容易に、短時間で、安価に、安全に行えるようになるだろう。

大容量電界イオン交換体を使えば、誰でも容易に、大量の水溶性物質の分離精製を行うことが出来るだろう。

遺伝子工学関連のバイオテクノロジーにおいて、蛋白質、核酸等の分離精製に多大の労力と時間及び高度な熟練を要するのが問題となっている。

このバイオテクノロジーに於ける問題点の解決に

役立つことが期待される。

従来のイオン交換樹脂に替えて、高導液体クロマトグラフィーを行うとき、今まで困難であった、水溶性物質の分析、分離精製が容易になるだろう。

海水中に一番多く存在しているNa⁺イオンは自由に通し、2価イオンは吸着する選択的電界イオン交換体によって、無尽蔵にあると言われている海水からのウランの採取も可能になることが考えられる。

電界イオン交換体は簡単に、短時間で、安価に使用できるので、今後問題となるであろう、放射性物質廃液から放射性物質の回収に有用と考えられる。例えば、高速増殖炉の燃料となるプルトニウムの分離精製において放射性廃液中放射能濃度が問題となるが、ここに、繰り返し使用可能であり、操作性の簡単な電界イオン交換体の有用性が見いだされる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の部分断面斜視図である。

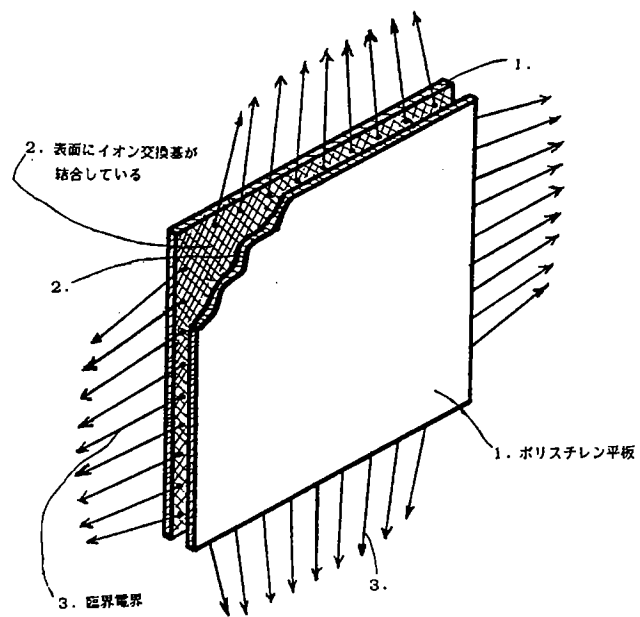
1はポリスチレン等のプラスチック平板

2は平板表面にイオン交換基が共有結合している

3は臨界電界

特許出願人 松熊泰浩

特開平3-106448 (6)



第 1 図